

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-043690

(43)Date of publication of application : 23.02.1993

(51)Int.Cl.

C08G 75/02

(21)Application number : 03-228669

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 14.08.1991

(72)Inventor : TANAKA SHINJI
INOUE HIROSHI

(54) PURIFICATION OF POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyarylene sulfide excellent in mechanical and physical properties.

CONSTITUTION: A polyarylene sulfide is purified in a solvent according to a process comprising at least, (1) the step of distilling an org. amide solvent as the polymn. solvent off a polymer soln. or a polymer slurry by heating to recover the polyarylene sulfide, and (2) the step of heating the polyarylene sulfide thus recovered in a solvent at a temp. of 100°C to lower than the dissolution temp. thereof to dissolve an oligomer in the solvent, followed by solid-liquid separation still at the high temp.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 11.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3143977

[Date of registration] 05.01.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43690

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 8 G 75/02

識別記号

NTX

庁内整理番号

7167-4J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-228669

(22)出願日 平成3年(1991)8月14日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 田中 真司

三重県四日市市桜町37

(72)発明者 井上 洋

三重県四日市市別名3丁目5-8

(54)【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの精製方法

(57)【要約】

【目的】 優れた力学物性を有するポリアリーレンスルフィドを得る。

【構成】 溶媒中でポリアリーレンスルフィドを精製するにおいて、少なくとも下記の二段階の工程で行うポリアリーレンスルフィドの精製方法。

(1) 重合後の重合溶液あるいは重合スラリーから、重合溶媒である有機アミド溶媒を加熱蒸留除去してポリアリーレンスルフィドを回収する工程。

(2) 上記工程により回収されたポリアリーレンスルフィドを溶媒中、100℃以上溶解温度未満で加熱し、低分子量体を溶媒中に溶解させた後に高温状態のまま固液分離を行う工程。

【特許請求の範囲】

【請求項1】溶媒中でポリアリーレンスルフィドを精製する方法において、少なくとも下記の二段階の工程で行うことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの精製方法。

(1) 重合後のポリアリーレンスルフィド重合溶液あるいは重合スラリーから、重合溶媒である有機アミド溶媒を加熱蒸留除去してポリアリーレンスルフィドを回収する工程。

(2) 上記工程により回収されたポリアリーレンスルフィドを溶媒中、100℃以上溶解温度未満で加熱し、低分子量を溶媒中に溶解させた後に高温状態のまま固液分離を行う工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリアリーレンスルフィドの回収法に関するものであり、更に詳しくはポリアリーレンスルフィドの精製方法に関するものである。

【0002】ポリアリーレンスルフィドは、その優れた耐熱性、耐薬品性を生かして電気・電子機器部材、自動車機器部材として注目を集めている。また、射出成形、押出成形等により各種成形部品、フィルム、シート、繊維等に成形可能であり、耐熱性、耐薬品性の要求される分野に幅広く用いられている。

【0003】

【従来の技術】ポリアリーレンスルフィドの代表的な製造方法として、N-メチルピロリドン等の有機アミド溶媒中でジハロ芳香族化合物と硫化ナトリウム等のアルカリ金属硫化物とを反応させる方法が特公昭45-3368号公報に開示されている。また、重合反応により高分子量化したポリアリーレンスルフィドを得る方法が、特公昭52-12240号公報、特公昭57-334号公報、特開昭61-7332号公報、特開昭61-66720号公報等に開示されている。

【0004】これらの方法により得られたポリアリーレンスルフィドは、低分子量体を含んでいるために、たとえ高分子量体であっても、その分子量を反映した力学物性を有しているとはいえないものである。

【0005】ポリアリーレンスルフィドの代表的な精製方法として、特開昭59-1536号公報に重合系に水等を添加することにより粒状ポリアリーレンスルフィドとして回収する方法が開示されているが、本方法により得られたポリアリーレンスルフィドは、低分子量体との分離が十分でないため、十分な力学物性を有していない。

【0006】また、特開昭62-232437号公報には、重合スラリーを50℃～沸点の間で濾過する方法が開示されている。本方法においては重合スラリーをそのまま濾過することは困難であり、実質的には重合スラリーを多量の高価な重合溶媒で希釈することが必要である

ため生産性に劣るものである。また、希釈を行わずにそのまま濾過した場合、満足できるポリアリーレンスルフィドは得られない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、重合後のポリアリーレンスルフィドから生産性を落とすことなく、低分子量体を除去することにより優れた力学物性を有するポリアリーレンスルフィドを効率よく製造するためのポリアリーレンスルフィドの精製方法を供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、優れた力学物性を有するポリアリーレンスルフィドを得る方法において、少なくとも下記の2段階の工程で行うことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの精製方法に関するものである。

(1) 重合後のポリアリーレンスルフィドの重合溶液あるいは重合スラリーから、重合溶媒である有機アミド溶媒を加熱蒸留除去してポリアリーレンスルフィドを回収する工程。

(2) 上記工程により回収されたポリアリーレンスルフィドを溶媒中、100℃以上溶解温度未満で加熱し、高分子量体のポリアリーレンスルフィドを溶解させることなく、低分子量体を溶媒に溶解させた後に高温状態で固液分離を行う工程。

【0009】以下にその詳細について説明する。

【0010】本発明において用いられるポリアリーレンスルフィドは、公知の方法により得られたポリアリーレンスルフィドを使用することが可能である。

【0011】一般的には、ポリアリーレンスルフィドは有機アミド溶媒中で、アルカリ金属硫化物とポリハロ芳香族化合物を反応させることにより得られる。

【0012】本発明に用いられるポリアリーレンスルフィドとしては、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルフィドケトン等が挙げられ、好ましくは、ポリフェニレンスルフィドである。

【0013】本発明においては(1)の工程において、重合溶媒を加熱蒸留除去し、ポリアリーレンスルフィドを回収することが不可欠である。

【0014】ここで、重合溶媒を加熱蒸留除去する工程を経ることにより、回収されたポリアリーレンスルフィドの高密度は、水等に沈降させて回収したポリアリーレンスルフィドに比較して高くなる。

【0015】高密度の高いポリアリーレンスルフィドを用いれば、(2)の工程において、その処理濃度を高くすることが可能となり、つまり、その処理能力を著しく上昇させることが可能となる。

【0016】本発明での(2)の工程において、高温分別処理する処理濃度については溶媒1当たりポリアリ

ーレンスルフィド100g以上、好ましくは250g以上である。100g未満の場合には、処理上に問題はないが生産性が著しく低下するため好ましくない。

【0017】本発明での(2)の工程において、低分子量体を溶解させる処理温度は、100℃以上溶解温度未満であり、好ましくは190℃以上溶解温度未満、特に好ましくは210℃以上230℃以下である。ここで、溶解温度とは、低分子量体のみならず、高分子量体をも溶解する温度である。

【0018】処理温度が100℃未満である場合は、低分子量体の溶解が不十分であり、効果あまり現れない。また、溶解温度以上である場合は、高分子量体が溶解しているために高分子量体を析出させた後に回収することが必要となる。この時析出した高分子量体は嵩密度が著しく低くなるために処理溶液を希薄溶液とするか、析出後希釈する必要があり適当とはいえない。

【0019】本発明において用いられる溶媒は、ポリアリーレンスルフィドの低分子量体を溶解するものであればいかなるものでもよい。好ましくは、非プロトン性極性溶媒であり、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-シクロヘキシルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、テトラメチル尿素及びこれらの混合物などを挙げることができる。

【0020】処理時間は、処理温度に達してから2分以上2時間以下が適当である。2分未満では、低分子量体の溶解が不十分のため効果が低く、また、2時間を超える場合には、高分子量体の分解が生じる恐れがある。

【0021】本発明においては、この2段階の組み合わせに起因する本発明の効果が実現されている限り、これらの2工程の前、後または中間に補助的な工程を附加しても良い。

【0022】本発明の精製方法における高分子量体の回収については、高温状態のまま高分子量体を回収することが可能であればいかなる方法を用いてもよい。

【0023】本発明により得られたポリアリーレンスルフィドは、優れた力学物性を有しているため、強靱なフィルム、シート、繊維等に極めて容易に成形加工することができる。さらにまた、このポリアリーレンスルフィドは射出成形、押出成形、ブロー成形、回転成形等によって各種のモールド物に加工することができるが、これは肉厚のものであってもクラックがはいりにくい。さらに、本発明の重合体にカーボンブラック、炭酸カルシウム、シリカ、酸化チタン等の粉末状の充填剤、または、炭素繊維、ガラス繊維、アスベスト繊維、ポリアラミド繊維などの繊維状充填剤を充填して使用することができる。

【0024】本発明の方法により得られるポリマーに、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリアセタール、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリオレフィン、ABS等

の樹脂の1種以上を混合して使用することもできる。

【0025】

【実施例】以下に、例をあげて本発明を説明するが、これらは例示的なものであって、限定的なものではない。

【0026】ここで示す溶融粘度は、高化式フローテスターにより300℃で、長さ2mm、径0.5mmのダイスを使用して剪断速度200(秒)⁻¹で測定したものである。

【0027】参考例1

501オートクレープにN-メチルピロリドンを141仕込み、120℃に昇温した後に、2.8水塩硫化ナトリウム5225gを仕込み、2時間かけて攪拌しながら徐々に204℃まで昇温し、水を1140g留出させた。この場合、系内の水の量は硫化ナトリウム1モル当たり約1.23であった。

【0028】140℃まで冷却した後、p-ジクロロベンゼンを5852g加えて225℃に昇温して2時間重合させた後、250℃に昇温して3時間重合した。その後、80℃まで冷却して1807gの水を添加し、250℃に昇温して5時間重合を行った。重合後のポリマーは、粒状であったので系内の水を留出させた後、250℃に昇温し、0.5時間保持することによりポリマーを溶解させた。ポリマー溶液を180℃に冷却し、2mmHgに減圧してN-メチルピロリドンを回収した。残留物を水洗することによりポリマーを得た。得られたポリマーの溶融粘度は、2500ポアズであった。

【0029】参考例2

501オートクレープにN-メチルピロリドンを171仕込み、120℃に昇温した後、2.8水塩硫化ナトリウム6345gを仕込み、2時間かけて攪拌しながら徐々に204℃まで昇温し、水を1386g留出させた。この場合、系内の水の量は硫化ナトリウム1モル当たり約1.23であった。

【0030】140℃まで冷却した後、p-ジクロロベンゼンを7105g加えて225℃に昇温して2時間重合させた後、250℃に昇温して3時間重合した。重合溶液を180℃に冷却し、2mmHgに減圧してN-メチルピロリドンを回収した。残留物を水洗することによりポリマーを得た。得られたポリマーの溶融粘度は760ポアズであった。

【0031】実施例1

51オートクレープに参考例1で得られたポリマー900gとN-メチルピロリドン3.61を仕込み、190℃に昇温した後45分間保持した。保持の後、高温状態のままオートクレープを開放して内容物を2番の濾紙を用いて吸引濾過を行い、可溶分と不溶分に分別した。

【0032】不溶分のポリマーは回収後、温水で洗浄し、160℃で減圧乾燥を行った。ポリマーは867.6g回収され、その回収率は96.4%であった。ポリマーの溶融粘度は3200ポアズであった。

【0033】回収後のポリマーは、2軸押出機により溶融混練し、ペレット化を行った。得られたペレットを射出成形機にて試験片に成形した。成形条件は、シリンダー温度300℃、射出圧力800kg/cm²、金型温度145℃である。

【0034】得られた試験片は、引張測定についてはASTM-638法、衝撃強度についてはASTM-256法にそれぞれ準じて測定を行った。結果を表1に示す。得られたポリマーは、優れた力学物性を有するものであった。

【0035】実施例2

実施例1に準じた方法で、高温状態で分別を行った。しかし、分別には2番の濾紙の代わりに200メッシュの標準ふるいを使用した。ポリマーは840.4g回収され、その回収率は95.7%であった。ポリマーの溶融粘度は4000ポアズであった。

【0036】力学物性測定の結果を表1に示す。得られたポリマーの力学物性は優れたものであった。

【0037】実施例3

実施例1に準じた方法で、高温状態で分別を行った。しかし、分別には42メッシュの標準ふるいを使用した。ポリマーは769.5g回収され、その回収率は85.5%であった。ポリマーの溶融粘度は5700ポアズであった。

【0038】力学物性測定結果を表1に示す。得られたポリマーの力学物性は優れたものであった。

【0039】実施例4

実施例1に準じた方法で高温分別を行った。しかし、分別温度を210℃とし、42メッシュの標準ふるいを使用した。ポリマーは745.2g回収され、その回収率は82.8%であった。ポリマーの溶融粘度は4000ポアズであった。

【0040】力学物性測定結果を表1に示す。得られたポリマーの力学物性は優れたものであった。

【0041】実施例5

参考例2のポリマーを使用して、実施例1と同様の方法で高温分別を行った。ポリマーは、824g回収され、その回収率は91.6%であった。ポリマーの溶融粘度は1200ポアズであった。

【0042】力学物性測定結果を表1に示す。得られたポリマーの力学物性は優れたものであった。

【0043】実施例6

参考例2のポリマーを使用して、実施例1に準じた方法で高温分別を行った。しかし、分別には200メッシュの標準ふるいを使用した。ポリマーは745.2g回収され、その回収率は82.8%であった。ポリマーの溶融粘度は1300ポアズであった。

【0044】力学物性測定結果を表1に示す。得られたポリマーの力学物性は優れたものであった。

【0045】実施例7

参考例2のポリマーを使用して、実施例1に準じた方法で高温分別を行った。しかし、分別温度を210℃とし、200メッシュの標準ふるいを使用した。ポリマーは736.2g回収され、その回収率は81.8%であった。ポリマーの溶融粘度は1500ポアズであった。

【0046】力学物性測定結果を表1に示す。得られたポリマーの力学物性は優れたものであった。

【0047】実施例8

10 参考例2のポリマーを使用して、実施例1に準じた方法で高温分別を行った。しかし、分別時点でのポリマーは1100g、N-メチルピロリドン2.5lを使用した。ポリマーは1017g回収され、その回収率は92.5%であった。ポリマーの溶融粘度は1020ポアズであった。

【0048】力学物性測定結果を表1に示す。得られたポリマーの力学物性は高濃度の処理であるにも関わらず優れたものであった。

【0049】実施例9

20 参考例2のポリマーを使用して、実施例1に準じた方法で高温分別を行った。しかし、分別温度を150℃とした。ポリマーは875g回収され、その回収率は97.2%であった。ポリマーの溶融粘度は920ポアズであった。

【0050】力学物性測定結果を表1に示す。得られたポリマーの力学物性は優れたものであった。

【0051】比較例1

参考例1で得られたポリマーを実施例1に準じた方法で評価した力学物性測定結果を表1に示す。

【0052】比較例2

参考例2で得られたポリマーを実施例1に準じた方法で評価した力学物性測定結果を表1に示す。

【0053】比較例3

参考例1のポリマーを使用して、実施例1に準じた方法で分別を行った。しかし、分別温度を50℃とし、42メッシュの標準ふるいを使用した。ポリマーは793.8g回収され、その回収率は88.2%であった。ポリマーの溶融粘度は2800ポアズであった。

【0054】力学物性測定結果を表1に示す。

【0055】比較例4

40 参考例2のポリマーを使用して、実施例1に準じた方法で分別を行った。しかし、分別温度を50℃とし、200メッシュの標準ふるいを使用した。ポリマーは747.9g回収され、その回収率は83.1%であった。ポリマーの溶融粘度は860ポアズであった力学物性測定結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

	処理温度 (°C)	使用ふるい	ポリマー回収率 (%)	引張伸び (%)	引張強度 (kg/cm ²)	反ノッチ付アイゾット衝撃強度 (kg·cm/cm)
実施例1	190	2番濾紙	96.4	4.0	830	28
実施例2	190	200メッシュ	95.7	4.1	870	30
実施例3	190	42メッシュ	85.5	5.2	850	56
実施例4	210	42メッシュ	82.8	8.1	855	82
実施例5	190	2番濾紙	91.6	3.9	850	24
実施例6	190	200メッシュ	82.8	3.7	830	23
実施例7	210	200メッシュ	81.8	5.5	870	38
実施例8	190	2番濾紙	92.5	3.6	810	20
実施例9	150	2番濾紙	97.2	3.4	790	19
比較例1	-	-	-	2.9	750	20
比較例2	-	-	-	2.8	620	15
比較例3	50	42メッシュ	88.2	3.1	780	22
比較例4	50	200メッシュ	83.1	2.9	680	15

比較例5

21オートクレーブに参考例2で得られたポリマー150gとN-メチルピロリドン11を仕込み、250°Cに昇温し20分保持した後、180°Cに冷却し200メッシュの標準ふるいで分別を試みた。

【0057】しかし、実施例6よりも希薄条件であるにもかかわらず、ポリマーが膨潤した状態となり分別できなかった。

【0058】比較例6

21オートクレーブにN-メチルピロリドンを680ml仕込み、120°Cに昇温した後、2.8水塩硫化ナ

40 トリウム254gを仕込み、2時間かけて攪拌しながら徐々に204°Cまで昇温し、水を55g留出させ、140°Cまで冷却した。この時の系内の水の量は硫化ナトリウム1モル当たり約1.23であった。

【0059】冷却した後、オートクレーブ中にp-ジクロロベンゼンを284g加えて225°Cに昇温して2時間攪拌させ、次いで250°Cに昇温して3時間重合した。重合後、250°Cに保持したまま系を開放し、水を留出させた後に180°Cに冷却して2番の濾紙を用いて吸引濾過による精製を試みたが、濾過はできなかった。

50 【0060】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、重合後のポリアリーレンスルフィドから低分子量体を除去*

＊することにより、優れた力学物性を有するポリアリーレンスルフィドを効率よく製造することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成4年8月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】実施例4

実施例1に準じた方法で高温分別を行った。しかし、分別温度を210℃とし、42メッシュの標準ふるいを使用した。ポリマーは745.2g回収され、その回収率は82.8%であった。ポリマーの溶融粘度は5900ポアズであった。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-228023

(43)Date of publication of application : 11.10.1986

(51)Int.Cl.

C08J 3/00
C08G 75/02
// H01L 23/30

(21)Application number : 60-068786

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.1985

(72)Inventor : IIZUKA HIROSHI
SHIIKI YOSHIYA

(54) PURIFICATION OF POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a colorless transparent polyarylene sulfide, by heating a polyarylene sulfide containing impurities in neutral or acidic state in a mixture of an organic amide and water having a specific ratio at a specific temperature, thereby extracting the impurities in hot state.

CONSTITUTION: A polyarylene sulfide (preferably polyphenylene sulfide) containing impurities is heated at 100W350° C, preferably 180W300° C in neutral or acidic state in a mixture obtained by adding 4W60pts.(wt.), preferably 8W30pts. of water to 100pts. of an organic amide (preferably N- methylpyrrolidone). The impurities are extracted in the hot mixture without causing the dissolution of polyarylene sulfide in the mixture.

EFFECT: The product can be colored arbitrarily.

USE: Electric and electronic parts.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-228023

(43)Date of publication of application : 11.10.1986

(51)Int.Cl.

C08J 3/00
C08G 75/02
// H01L 23/30

(21)Application number : 60-068786

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 01.04.1985

(72)Inventor : IIZUKA HIROSHI
SHIINKI YOSHIYA

(54) PURIFICATION OF POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a colorless transparent polyarylene sulfide, by heating a polyarylene sulfide containing impurities in neutral or acidic state in a mixture of an organic amide and water having a specific ratio at a specific temperature, thereby extracting the impurities in hot state.

CONSTITUTION: A polyarylene sulfide (preferably polyphenylene sulfide) containing impurities is heated at 100W350° C, preferably 180W300° C in neutral or acidic state in a mixture obtained by adding 4W60pts.(wt.), preferably 8W30pts. of water to 100pts. of an organic amide (preferably N- methylpyrrolidone). The impurities are extracted in the hot mixture without causing the dissolution of polyarylene sulfide in the mixture.

EFFECT: The product can be colored arbitrarily.

USE: Electric and electronic parts.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.